

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-082035

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl. C08F226/06  
C08F 8/00  
C08F220/20  
C08F220/32  
C08F299/00  
C09K 11/06  
H05B 33/14  
H05B 33/22

(21)Application number : 2001-273887

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 10.09.2001

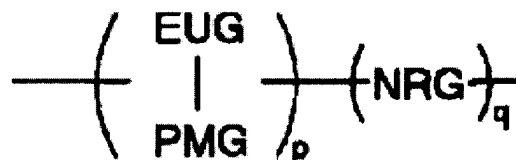
(72)Inventor : TAGUCHI TOSHIKI  
SAKURAI SEIYA

**(54) NEW POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND LIGHT-EMITTING DEVICE USING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING THE LIGHT-EMITTING DEVICE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new polymer, a method for producing the polymer, to provide a light-emitting device material using the polymer and having high luminous efficiency, to provide a light-emitting device including the above material, and to provide a method for producing the light-emitting device.

**SOLUTION:** This new polymer is shown by the general formula (1):  $-(EUG)_k-(PMG)_m-(NRG)_n-$  or the general formula (2) (where, EUG is a monomer unit including a partial skeleton effective as the light-emitting device material; PMG is a monomer unit containing a polymerizable group; NRG is a copolymerization monomer unit; k, m, n, p and q are each a molar fraction, being 1-99%, 1-99%, 0-98%, 1-99% and 0-99%, respectively, wherein  $k+m+n=100\%$  and  $p+q=100\%$ ). The other objective method for producing the polymer, the light-emitting device material including the polymer, the light-emitting device including the above material, and the method for producing the device, are provided, respectively.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-82035

(P2003-82035A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 226/06		C 0 8 F 226/06	3 K 0 0 7
8/00		8/00	4 J 0 2 7
220/20		220/20	4 J 1 0 0
220/32		220/32	
299/00		299/00	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-273887(P2001-273887)

(22) 出願日 平成13年9月10日 (2001.9.10)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 田口 敏樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 桜井 靖也

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規ポリマーおよびその製造方法、ならびにそれらを用いた発光素子およびその製造方法

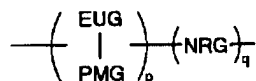
(57) 【要約】

【課題】 新規なポリマー、その製造方法、そのポリマーを用いた発光効率の高い発光素子材料、発光素子及び発光素子の製造方法を提供すること。

一般式 (1)  $-(EUG)_k-(PMG)_m-(NRG)_n-$

一般式 (2)

【化1】



式中、EUGは発光素子材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有す

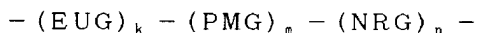
【解決手段】 下記一般式 (1) 又は一般式 (2) で表されるポリマー、その製造方法、該ポリマーを含む発光素子材料、発光素子及び発光素子の製造方法。

るモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1~99 (%) を、mは1~99 (%) を、nは0~98 (%) を表す。k+m+n=100 (%) である。pは1~99 (%) を、qは0~99 (%) を表し、p+q=100 (%) である。

## 【特許請求の範囲】

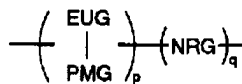
【請求項1】 下記一般式(1)または一般式(2)で表されることを特徴とするポリマー。

一般式(1)



一般式(2)

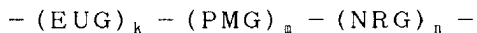
【化1】



式中、EUGは発光素子材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1～99(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

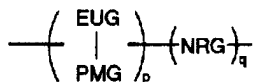
【請求項2】 PMGに含有される重合性基が重合しない反応を用いて、一般式(1)または一般式(2)で表されるポリマー化合物を製造することを特徴とするポリマー化合物の製造方法。

一般式(1)



一般式(2)

【化2】



式中、EUGは発光素子材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1～99(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

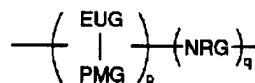
【請求項3】 重合性基プレカーサーが結合したモノマー単位を重合後、生成したポリマーを後処理することにより、重合性基を一般式(1)又は一般式(2)で表されるポリマー化合物のモノマーユニットPMG中に形成することを特徴とするポリマー化合物の製造方法。

一般式(1)



一般式(2)

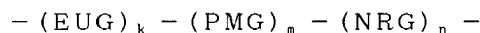
【化3】



式中、EUGは発光素子材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1～99(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

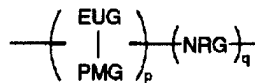
【請求項4】 一般式(1)または一般式(2)で表されるポリマー化合物及び/又は該化合物中の重合性基による重合反応後の生成物を有機層に含有する発光素子。

一般式(1)



一般式(2)

【化4】



式中、EUGは発光素子材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1～99(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

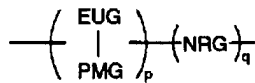
【請求項5】 請求項4に記載の発光素子の有機層を形成後、一般式(1)または一般式(2)で表されるポリマー化合物中の重合性基に重合反応を起こさせることを特徴とする発光素子の製造方法。

一般式(1)



一般式(2)

【化5】



式中、EUGは発光素子材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1～99(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリマー化合物、新規ポリマー化合物の製造方法、新規ポリマー化合物を含有する発光素子ならびにその発光素子の製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができ、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成するEL素子が知られている(Applied Physics Letters, 51, p. 913～, (1987))。該文献記載の有機EL素子は電子輸送材料と正孔輸送材料の積層構造を有し、従来の単層型素子に比べてその発光特性が大幅に向上している。

【0003】この積層型素子では、素子材料として低分子有機材料を蒸着することにより素子を形成している。有機EL素子に用いられているような薄膜を形成する技術としては、上記の文献にあるような真空蒸着法、スパッタ法、CVD、PVD、溶剤を用いた塗布法等、種々の方法を使用することができる。この詳細については、いくつかの成書にもその内容が記述されている。その一例を挙げると、ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND DEVICES(OPA, Amsterdam, 1997)、有機EL素子とその工業化最前線(エヌ・ティー・エス、1998)等がある。発明者は有機化合物、特に有機高分子材料を溶液塗布する方法について検討を行ってきた。有機高分子材料の場合、素材単独で欠陥の少ない薄膜を形成することが可能であり、形成された薄膜の物理的、化学的堅牢性にも優れるという特徴を有する。しかしながら、単純に発光素子材料をポリマー化して使用しただけでは、発光性能および耐久性の面で問題があることがわかってきた。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規なポリマー化合物ならびにその製造方法を提案し、そのポリマー化合物を用いて発光効率の高い発光素子材料、発光素子、さらには発光素子の製造方法を開発することにある。

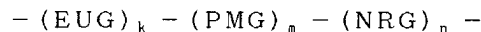
##### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記に記載の手段である、ポリマー化合物およびその製造方法、ならびにそれらを用いた発光素子材料、発光素子、発光素子

の製造方法によって達成された。

【0006】(1) 下記一般式(1)または一般式(2)で表されることを特徴とするポリマー。

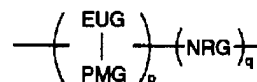
一般式(1)



一般式(2)

【0007】

【化6】

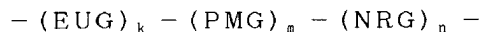


【0008】式中、EUGは発光素子材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。

k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1～99(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

【0009】(2) PMGに含有される重合性基が重合しない反応を用いて、一般式(1)または一般式(2)で表されるポリマー化合物を製造することを特徴とするポリマー化合物の製造方法。

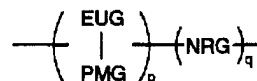
一般式(1)



一般式(2)

【0010】

【化7】



【0011】式中、EUGは発光素子材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。

k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1～99(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

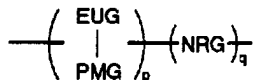
【0012】(3) 重合性基プレカーサーが結合したモノマー単位を重合後、生成したポリマーを後処理することにより、重合性基を一般式(1)又は一般式(2)で表されるポリマー化合物のモノマーユニットPMG中に形成することを特徴とするポリマー化合物の製造方法。

一般式(1)

—(EUG)<sub>k</sub>—(PMG)<sub>m</sub>—(NRG)<sub>n</sub>—  
一般式(2)

【0013】

【化8】



【0014】式中、EUGは発光素子材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。

k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1～99(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

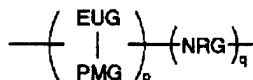
【0015】(4) 一般式(1)または一般式(2)で表されるポリマー化合物を含有する発光素子。

一般式(1)

—(EUG)<sub>k</sub>—(PMG)<sub>m</sub>—(NRG)<sub>n</sub>—  
一般式(2)

【0016】

【化9】



【0017】式中、EUGは発光素子材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。

k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1～99(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

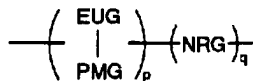
【0018】(5) (4)に記載の発光素子の有機層を形成後、一般式(1)または一般式(2)で表されるポリマー化合物中の重合性基に重合反応を起こさせることを特徴とする発光素子の製造方法。

一般式(1)

—(EUG)<sub>k</sub>—(PMG)<sub>m</sub>—(NRG)<sub>n</sub>—  
一般式(2)

【0019】

【化10】



【0020】式中、EUGは発光素子材料として有効な

部分骨格を含有するモノマー単位を表す。PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。NRGは共重合モノマー単位を表す。(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。

k、m、n、p、およびqはそれぞれモル分率を表す。kは1～99(%)を、mは1～99(%)を、nは0～98(%)を表す。k+m+n=100(%)である。pは1～99(%)を、qは0～99(%)を表す。p+q=100(%)である。

(6) 一般式(1)または一般式(2)で表されることを特徴とする発光素子材料。

【0021】

【発明の実施の形態】はじめに一般式(1)で表されるポリマーについて説明する。式中、EUGは発光素子用材料として有効な部分骨格を含有するモノマー単位を表す。発光素子用材料として有効な部分骨格とは、ホール輸送性や注入性を有する骨格、電子輸送性や注入性を有する骨格、発光性を有する骨格などをあげることができる。ホール輸送性および注入性を有する部分構造の代表的な化合物群としては、第一に1～3級窒素原子を有する化合物、すなわちアミン誘導体が挙げられる。その中でも、芳香族炭化水素あるいはヘテロ芳香族化合物が置換したアミンが好ましく、特にその中でも、3級アミンであってその置換基のすべてが芳香族炭化水素あるいはヘテロ芳香族化合物である化合物が好ましい。次に挙げることができるのが、電子過剰なヘテロ芳香族化合物である。この例としては、ヘテロ原子が環構造の中に1つ含まれる5員環型のヘテロ芳香族、並びにこれら同士、あるいは芳香族炭化水素と縮合したタイプの化合物を挙げることができる。その一例を列举すると、例えばピロール、チオフェン、フラン、インドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、インドリジンなどを挙げることができる。さらに、窒素原子を有する化合物として、ヒドラゾン化合物、ピラゾン化合物、ヒドロキシルアミン化合物、アルコキシアミン化合物なども正孔輸送性の基として使用可能である。

【0022】これらの構造群の中でも、本発明においてはピロール、チオフェン、フランならびにその芳香族およびヘテロ芳香族縮合環誘導体を含むものが好ましい。ピロール、チオフェン、フランはπ電子過剰ヘテロ芳香族環と称される一群の構造に属する化合物群であり、本発明ではその誘導体を含むモノマーユニットを使用する。該誘導体としては、まずピロール、チオフェン、フランのベンゾ縮合体(例えばインドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン等)を挙げることができる。その他にも、インドリジン、チエノチオフェン、チエノピロール、イソインドールなどを挙げることができる。

【0023】次に電子輸送性および注入性を有する部分

構造について述べる。電子輸送性を有する基としては、当該分野では種々の構造の化合物が公知であり、特にヘテロ芳香族環が有効な基として使用される。第一に2つ以上のヘテロ原子を有する含窒素5員環型ヘテロ芳香族化合物が挙げられる。その例としては、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール(1, 2, 3-および1, 2, 4-)、テトラゾール、オキサジアゾール(1, 2, 4-, 1, 2, 5-および1, 3, 4-)、チアジアゾール(1, 2, 4-, 1, 2, 5-および1, 3, 4-)、などを挙げることができる。これらが互いに、あるいは芳香族炭化水素と縮合したタイプの化合物も同様に使用可能である。次に挙げることができるのが、電子不足の含窒素6員環型ヘテロ芳香族化合物である。この例としては、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジンなどを挙げることができる。これらの化合物についても、これら同士、あるいは芳香族炭化水素、5員並びに6員環型のヘテロ芳香族と縮合したタイプの化合物も同様に使用可能である。その一例としては、例えばキナゾリン、キノキサリンなどを挙げることができる。

【0024】本発明においては、その中でも1つの環系に2つ以上のヘテロ原子を含有するヘテロ環誘導体を含むものが好ましい。このようなヘテロ環としては、イミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール等、およびその縮合環を挙げることができる。発光性を有する部分構造としては、蛍光発光性もしくは燐光発光性の化合物群をあげることができる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルプタジエン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。また、三重項励起子からの発光が観測される発光材料骨格も使用することができる。この例としては、イリジウム錯体(Ir(ppy)<sub>3</sub>: Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium(III) with 2-Phenylpyridine)からの発光を利用した緑色発光素子が報告されている(Applied Physics Letter

s 75, 4(1999))。本素子は外部量子収率8%を達しており、従来素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕したことが報告されている。

【0025】ここで、EUGがモノマー単位となるために、重合性基として結合している残基としては、ビニル基、ビニルエーテル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、スチリル基、アセチレン基、プタジエン基、フリル基、マレイミド基などを挙げることができる。又、開環重合性の基としては、エポキシ基、オキセタン基、ラクトン基、ラクタム基、縮重合性の基としては、カルボン酸誘導体、スルホン酸誘導体、アミノ基、イミノ基、エーテル基などを挙げることができる。

【0026】PMGは重合性基を含有するモノマー単位を表す。ここでいう重合性基とは、重合することによりポリマー骨格を形成可能な官能基のことを表す。このような基としては炭素-炭素多重結合を有する基(たとえば、ビニル基、アセチレン基、アクリル基、アクリレート基、アクリルアミド基、メタクリル基、メタクリレート基、メタクリルアミド基、アレーン基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、フリル基、ピロール基、チオフェン基、シロール基等を挙げることができる)、小員環(たとえばシクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エピスルフィド基等)を有する基、ラクトン基、ラクタム基、またはシロキサン誘導体を含有する基等がある。また、上記基の他に、エステル結合やアミド結合を形成可能な基の組み合わせなども利用できる。例えばエステル基とアミノ基、エステル基とヒドロキシル基などの組み合わせである。

【0027】加熱もしくは室温で反応が進行する官能基の組み合わせとしては、(イ)ヒドロキシル基に対して、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物、酸クロライド、活性エステル基(例えば硫酸エステル)、ホルミル基、アセタール基、(ロ)イソシアネート基に対してヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、N-メチロール基、(ハ)カルボキシル基に対して、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、N-メチロール基、(ニ)N-メチロール基に対して、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、(ホ)エポキシ基に対して、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、N-メチロール基、(ヘ)ビニルスルホン基に対してスルフィン酸基、アミノ基、(ト)ホルミル基に対してヒドロキシル基、メルカプト基、活性メチレン基、(チ)メルカプト基に対して、ホルミル基、ビニル基(アリル基、アクリル基など)、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物酸クロライド、活性エステル基(例えば硫酸エステル)、(リ)アミノ基に対して、ホ

ルミル基、ビニル基（アリル基、アクリル基など）、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシ基、アルキルハライド、酸無水物、酸クロライド、活性エステル基（例えば硫酸エステル）、などの組み合わせが挙げられる。

【0028】以下に反応性モノマーの好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ヒドロキシ基含有ビニルモノマー（例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アリルアルコール、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなど）、イソシアネート基含有ビニルモノマー（例えば、イソシアナトエチルアクリレート、イソシアナトエチルメタクリレートなど）、N-メチロール基含有ビニルモノマー（例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど）、エポキシ基含有ビニルモノマー（例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、CYCLOMER-M100、A200（ダイセル化学工業（株）製）など）、カルボキシ基含有ビニルモノマー（例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、カルボキシエチルアクリレート、安息香酸ビニル）、アルキルハライド含有ビニルモノマー（例えばクロロメチルスチレン、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート）、酸無水物含有ビニルモノマー（例えばマレイン酸無水物）、ホルミル基含有ビニルモノマー（例えばアクロレイン、メタクロレイン）、スルフィン酸基含有ビニルモノマー（例えばスチレンスルフィン酸カリウム）、活性メチレン含有ビニルモノマー（例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート）、ビニル基含有ビニルモノマー（例えばアリルメタクリレート、アリルアクリレート）、酸クロライド含有モノマー（例えばアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド）、アミノ基含有モノマー（例えばアリルアミン）、が挙げられる。

【0029】PMGで表される単位を含むポリマー形成時、PMGに含まれる重合性基が重合しないような重合法を選択する必要がある。例えば、アニオン重合性およびラジカル重合性を有するアクリル酸、メタクリル酸系の重合性基を含有する場合であれば、ポリマー形成時は縮重合反応やカチオン重合反応を選択する必要がある。また、イオン重合性のエポキシ基等の重合性基を含有する場合であれば、ポリマー形成時はラジカル重合反応を選択する必要がある。

【0030】また、本発明においてPMGに含有される重合性基の導入法として、これらの重合性基を化学反応により形成可能な基（重合性基プレカーサー）を利用する方法も挙げることができる。この基を用いる場合、モノマーを重合後、ポリマーの化学反応によって重合性基を形成するようにすれば、ポリマー形成時におけるいかなる重合反応においても、PMG中の重合性基の反応を

避けることが可能になる。

【0031】このような反応の例としては、 $\beta$ -脱離反応によって多重結合を形成可能な基を挙げることができる。例えばハロゲン原子やスルホニルエステルなどが $\beta$ 位に置換したカルボニル基やアリール基等を挙げることができる。また、カップリング反応によって多重結合を形成可能な基も挙げることができる。例えばホルミル基と、カルバニオン形成可能な基のカップリング反応等を挙げることができる。

【0032】NRGは共重合モノマーユニットを表す。本発明のポリマーを形成する際のモノマーユニットの重合様式はビニル重合、縮重合、開環重合、アリールカップリング重合等、種々の重合反応によるポリマー形成を行うことができるが、本発明では特にビニル重合モノマーの重合によるポリマー形成反応が好ましい。NRGのモノマーユニットとしても、ビニル重合モノマー（例えばスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルエーテル、置換アリール等）が好ましい。

【0033】kは1~99（%）の整数を表す。mは1~99（%）の整数を表す。nは0~98（%）の整数を表す。k+m+n=100（%）である。ここで好ましくはkは10（%）以上、mは5以上である。pは1~99（%）の整数を表す。qは0~99（%）の整数を表す。p+q=100（%）である。ここで好ましくはkは10（%）以上である。

【0034】本発明のモノマーユニット（単位）には、バラスト基としての機能のもの以外にも種々の置換基が置換可能である。その例を以下に列挙する。ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ホルミル基、[もしくは]置換あるいは無置換のアルキル基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基などが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えばエチニル基、1-プロピニル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、ピレニル基などが挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは5または6員環であり、他の環と縮合しても良い。ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、ピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基などが挙げられる。）、1~3級アミノ基

(アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基など。好ましくは3級アミノ基であり、炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~16である。例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基などが挙げられる。)、イミノ基( $-CR^{11}=NR^{12}$ または $-N=CR^{13}R^{14}$ で表される基。ここで $R^{11}\sim R^{14}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1~3級アミノ基から選ばれる基である。好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。)

【0035】例えば、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基などが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基などが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基などが挙げられる。)、カルボンアミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセトアミド基、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基などが挙げられる。)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基などが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~15である。例えば、無置換のスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、

【0036】フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基などが挙げられる。)、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基などが挙げられる。)、アリールカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~15である。例えば、ベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられる。)、アルキルスルホニル基(好まし

くは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基などが挙げられる。)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフトレンスルホニル基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~15である。例えば、フェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基などが挙げられる。)、

【0037】アルキルカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基などが挙げられる。)、アリールカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~15である。例えば、ベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基などが挙げられる。)、ウレタン基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、メトキシカルボンアミド基、フェノキシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。)、炭酸エステル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、メトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基などが挙げられる。)などである。

【0038】次に、一般式(2)で表されるポリマーについて説明する。一般式(2)において、EUG、PMG及びNRGで表されるモノマー単位は一般式(1)で表されるポリマーのそれらと同義である。一般式(2)の(EUG-PMG)はPMGがEUGの1単位として結合している基であることを示す。pおよびqはそれぞれモル分率を表し、 $p+q=100(\%)$ である。

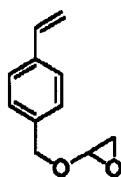
【0039】以下に好ましいモノマーユニットの具体例、それに続いて具体的な合成反応例をルートともに示すが、本発明はもちろんこれによって限定されるものではない。

【0040】

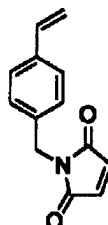
【化11】



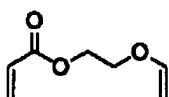
A-1



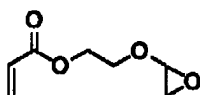
A-2



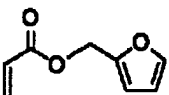
A-3



A-4

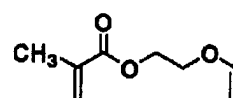


A-5

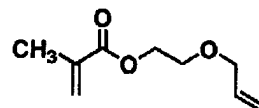


【0041】  
【化12】

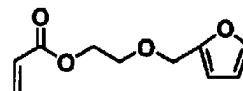
A-6



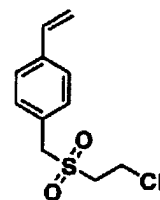
A-7



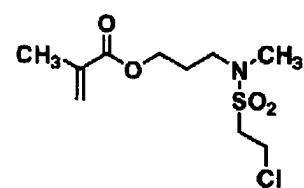
A-8



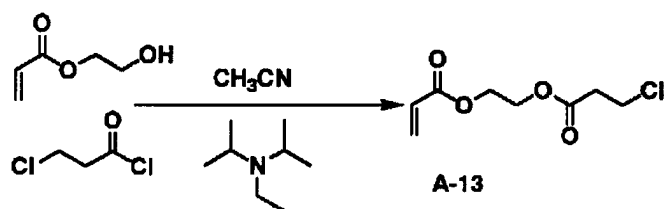
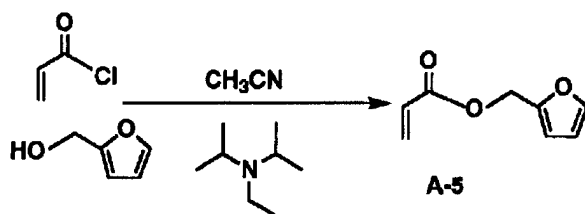
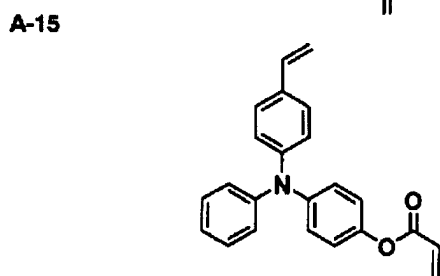
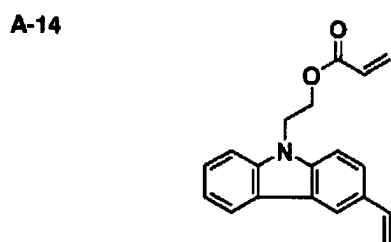
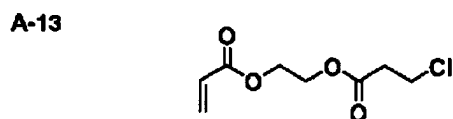
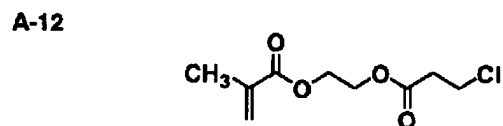
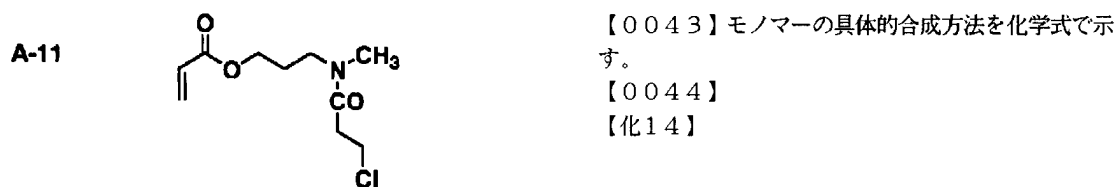
A-9



A-10



【0042】  
【化13】



【0045】1) モノマー (A-13) の合成  
温度計とリフラックスコンデンサーを取り付けた100  
0mlの三つ口フラスコを氷浴を用いて冷却し、ここに  
アセトニトリル300ml、ジイソプロピルエチルアミ

ン39g (0.3mol)、アクリル酸ヒドロキシエチ  
ルエステル34.9g (0.3mol)を仕込んだ。磁  
気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながら、ここに3-クロ  
ロプロピオニルクロリド38.1g (0.3mol)

を内温が20℃を越えないように徐々に滴下した。添加終了後、室温で1時間攪拌の後、反応混合物を希塩酸水と酢酸エチルの混合溶媒に注いだ。これを分液ロートで攪拌分液し、水相を廃却した。酢酸エチル層をさらに水と食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、逕過後エバポレーターで酢酸エチルを減圧留去した。得られたオイル状物質をシリカゲルクロマトグラフィーを用いてn-ヘキサン/酢酸エチル=5/1の溶媒混合液を用いて分画、精製した。このようにして、モノマーA-13をオイル状物質として5.2g得た。

【0046】2) モノマー(A-5)の合成

温度計とリフラスココンデンサーを取り付けた1000mlの三口フラスコを氷浴を用いて冷却し、ここにアセトニトリル300ml、ジイソプロピルエチルアミン3.9g(0.3mol)、フルフリルアルコール29.4g(0.3mol)を仕込んだ。磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながら、ここにアクリル酸クロリド28.5g(0.3mol)を内温が20℃を越えないように徐々に滴下した。添加終了後、室温で1時間攪拌の後、反応混合物を水と酢酸エチルの混合溶媒に注いだ。これを分液ロートで攪拌分液し、水相を廃却した。酢酸エチル層をさらに水と食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、逕過後エバポレーターで酢酸エチルを減圧留去した。得られたオイル状物質をアルミナクロマトグラフィーを用いてn-ヘキサン/酢酸エチル=10/1の溶媒混合液を用いて分画、精製した。このようにして、モノマーA-5をオイル状物質として2.7g得た。

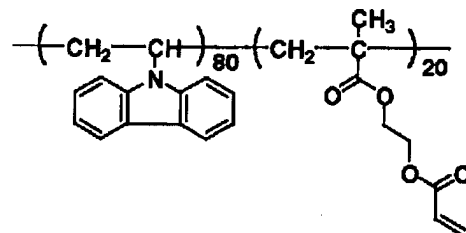
【0047】さらに、以下に上記モノマーの重合反応により形成されるポリマー化合物(本発明に好ましく使用されるポリマー)の具体例を例示する。この具体例によ

って、本発明はもちろん限定されるものではない。

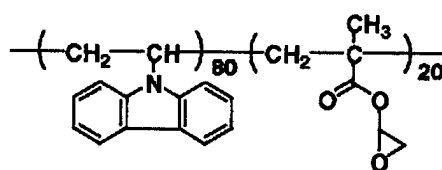
【0048】

【化15】

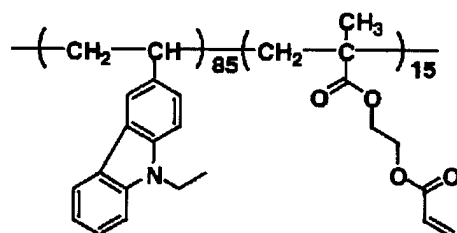
P-1



P-2



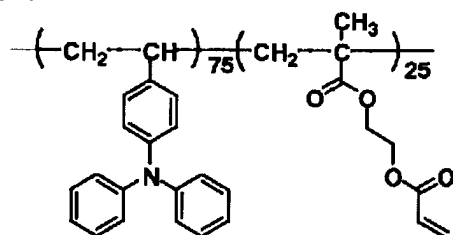
P-3



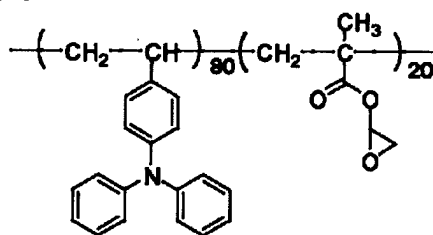
【0049】

【化16】

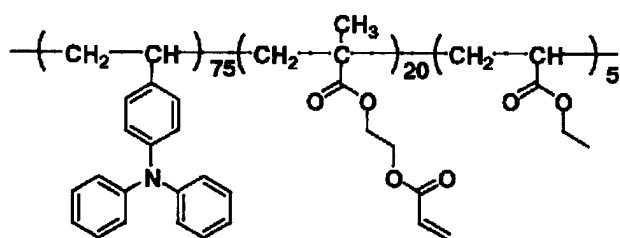
P-4



P-5



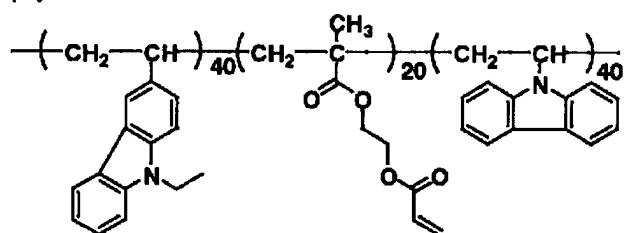
P-6



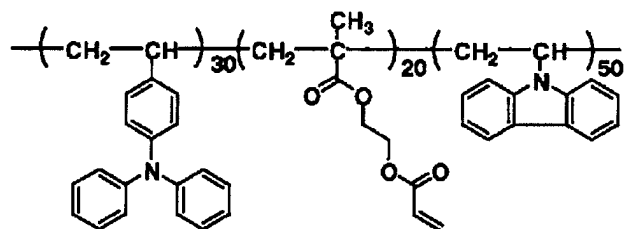
【0050】

【化17】

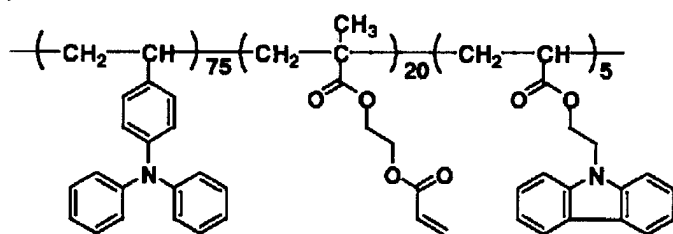
P-7



P-8



P-9



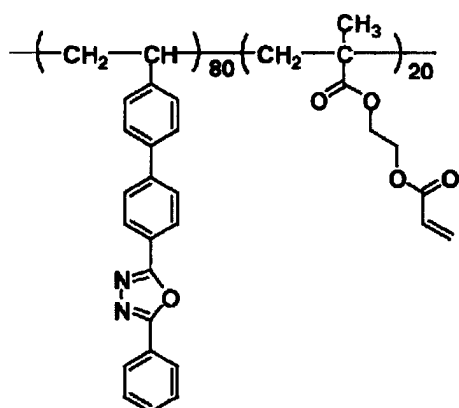
【0051】

【化18】

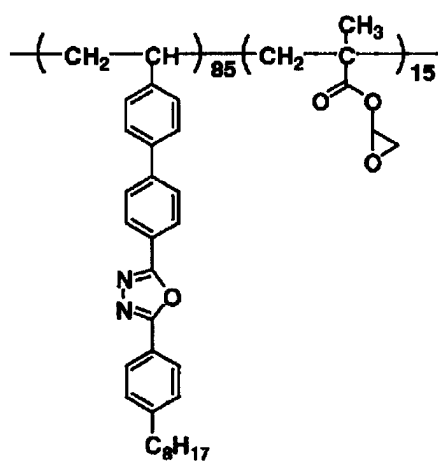
P-10

【0052】

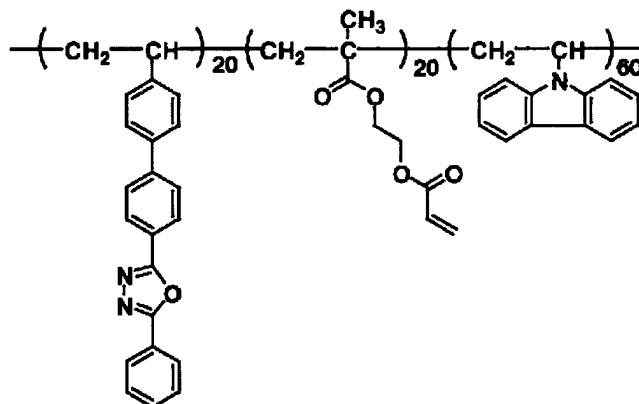
【化19】



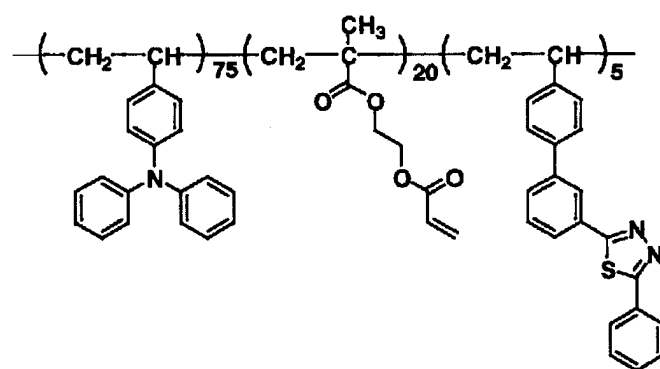
P-11



P-12

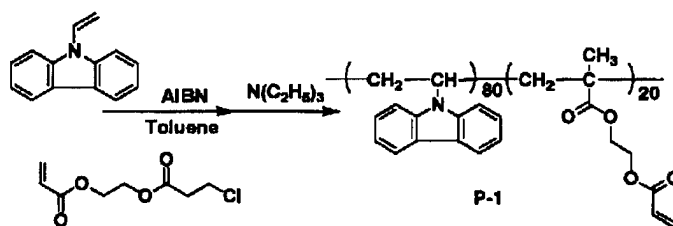


P-13



【0053】次に、ポリマーの具体的合成方法を化学式で示す。

【0054】  
【化20】



【0055】ポリマー（P-1）の合成

温度計、ガス導入管とリフラックスコンデンサーを取り付けた500mlの三口フラスコに、N-ビニルカルバゾール16.7g、モノマーA-13 3.4g、トルエン200mlを仕込み、窒素気流を通じた。磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながら、内温を75℃にコントロールした。ここに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を0.1gずつ、1時間おきに5回添加した。添加終了後さらに3時間重合反応を続けると、TLCプレートのチェックでモノマーはすべて消失しているのが確認された。重合反応終了後、このポリマー溶液中にトリエチルアミン20mlを加え、室温条件下さらに24時間攪拌を続けるとトリエチルアミン塩酸塩の析出が認められた。このポリマー溶液を、5リッ

トルのメタノール中に投入してポリマーの沈殿精製を行い、析出したポリマーを濾別、乾燥した。このようにして、ポリマーP-1をフレーク状の固体として17.8g得た。溶媒THFによるGPCでの測定の結果、平均分子量（Mw）は29000であった。

【0056】本発明におけるポリマーは、重合法として、ラジカル重合、イオン重合、縮重合、開環重合などの重合方法によってポリマーに誘導可能である。中でもラジカル重合やイオン重合のような、ビニル重合により得られたポリマーが好ましく使用される。これら重合法については、「高分子合成の実験法」大津・木下共著化学同人刊（1972）に詳細が記載されている。合成により生成するポリマーの平均分子量（Mw）としては、1,000～1×10<sup>7</sup>、好ましくは2,000～1×

$10^6$ 、特に好ましくは $5,000 \sim 5 \times 10^5$ である。本発明のポリマーは発光素子材料として使用することができるが、単独のみならず他の有機素材や無機素材と併用して発光素子材料として使用可能である。併用する有機素材としては低分子有機素材でもポリマーでもよい。本発明のポリマーは有機発光素子材料として、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料、電子注入材料いずれとしても使用可能である。

【0057】本発明で使用するポリマーは、単独で使用する、他のポリマーと混合して使用してもよい。さらには、低分子化合物と混合して使用することも可能である。本発明のポリマーを発光素子材料として使用する場合、本発明のポリマーを塗設後、それに重合反応を起こすことにより、塗設された薄膜の素子材料を変性させ、発光素子材料としての機能を向上させることができる。

【0058】本発明の化合物が発光素子中で重合する機構について説明する。反応性基が互いに反応して化学結合を形成する場合、その結合が形成される時期は素子作成前の溶液中でも、素子作成時でもよい。また、素子作成後に徐々に膜中あるいは接した膜間で互いに反応して結合を形成してもよい。素子形成時や素子形成後に化学反応を起こす場合、外部からのエネルギー（熱・光・超音波など）供給を行ってもよいし、自然に室温条件下反応を起こしてもよい。あるいは駆動時に供給される電流や、発生する光や熱によって反応が加速されてもよい。上記反応とはエステル結合やアミド結合が形成される縮合反応、不飽和結合が重合するビニル重合型の反応、不飽和結合間の環状反応（2+2光反応、ディールス・アルダー反応）など、種々の反応が利用可能である。

【0059】本発明の発光素子において、本発明の一般式（1）及び／又は一般式（2）の化合物の有機層（発光層もしくは発光層を含む複数の有機層）における使用量は、0.01質量%以上100質量%以下が好ましく、0.01質量%以上95質量%以下がより好ましく、1質量%以上90質量%以下がさらに好ましい。

【0060】本発明において、塗設したポリマーにおいてさらにPMGに含まれる基に重合反応を起こさせる方法としては、種々の方法が使用できる。具体的な例を以下に列挙する。物理的方法としては、紫外光または可視光によって光化学反応を起こす方法、熱により反応などを起こす方法、超音波処理を行う方法等を挙げることができる。化学的方法としては酸塩基処理や、低分子有機素材の添加によるポリマーの機能変換等を挙げることができる。この中でも物理的後処理が好ましく、特に好ましくは熱的後処理である。

【0061】次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、

転写法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

【0062】本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0063】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5  $\mu$ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1  $\mu$ mであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

【0064】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートをしたものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0065】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化合物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いる



ことができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの合金金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの合金金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの合金金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの合金金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの合金金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることでもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することでもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0066】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。好ましくは発光層に本発明のポリマー〔アミン〕化合物を含有するものであるが、他の発光材料を用いることもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタリイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。発光層の形成方法は、特に限定され

るものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。発光層は上記の材料に1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0067】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ボルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0068】正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0069】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘

導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルビジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm~5 $\mu$ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm~1 $\mu$ mであり、更に好ましくは10nm~500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0070】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入るのを抑止する機能を有していればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、SiN<sub>x</sub>、SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>などの窒化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

【0071】保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エビタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法を適用できる。

【0072】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はそれらに限定されるものではない。

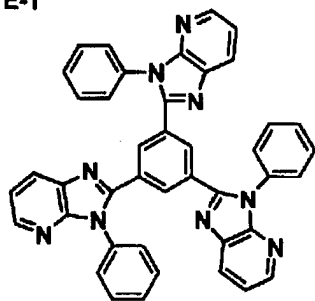
（実施例）25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄した。この基板にポリ

〔（3,4-エチレンジオキシ）-2,5-チオフェン〕・ポリスチレンスルホン酸分散物（Bayer社製：Baytron P 固形分1.3%）をスピンコートした。この上に発光層としてポリ（N-ビニルカルバゾール（PVK））40mg、PBD（2-（4'-tert-ブチルフェニル）-5-（4''-（フェニル）フェニル）-1,3,4-オキサジアゾール）12mg、発光材料としてクマリン-6 1mgを1,2-ジクロロエタン2mlに溶解した溶液をスピンコートした。その後、150℃2時間真空乾燥して膜厚100nmの塗布層を形成した。この塗布膜の膜厚は約80nmであった。この上に、化合物E-1 1.0gをn-ブタノール5mlに溶解した溶液をさらにスピンコートした。最終的な塗布膜の膜厚は約120nmであった。この素子を有機薄膜上にバタニングしたマスク（発光面積が5mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10：1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着し、素子101を作製した。この素子の発光特性を、東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。素子101の印可電圧19Vでの発光輝度は400cd/m<sup>2</sup>、さらに電圧を上昇させたときの最高輝度（Lmax）は1100cd/m<sup>2</sup>であった。また、発光スペクトルを測定の上、その全スペクトル領域の発光エネルギーを積分して得られた値と、入力エネルギー値の比から換算した発光の外部量子効率を評価したところ、入力エネルギーに対する最高発光外部量子効率（Qexmax）は0.25%であった。

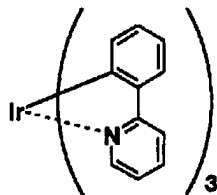
【0073】

【化21】

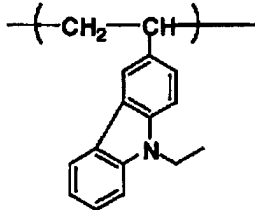
E-1



TL-1



Q-1



【0074】素子101に対して、表1に記載した内容のように発光層に本発明の素材を使用した以外は、101と全く同じ素子構成の素子102～110を作製した。これらの素子の発光特性を評価した結果を表2に示す。

【0075】

【化22】

【0076】

【表1】

(表1)

素子No.	発光材料	その他の素材
101 (比較例)	クマリン-6 1mg	PVK 40mg, PBD 12mg
102 (比較例)	クマリン-6 1mg	Q-1 40mg, PBD 12mg
103 (本発明)	クマリン-6 1mg	P-1 40mg, PBD 12mg
104 (本発明)	クマリン-6 1mg	P-3 40mg, PBD 12mg
105 (比較例)	TL-1 1mg	PVK 40mg, PBD 12mg
106 (比較例)	TL-1 1mg	Q-1 40mg, PBD 12mg
107 (本発明)	TL-1 1mg	P-1 40mg, PBD 12mg
108 (本発明)	TL-1 1mg	P-3 40mg, PBD 12mg
109 (本発明)	TL-1 1mg	P-1 20mg, P-3 20mg, PBD 12mg
110 (本発明)	TL-1 1mg	P-7 40mg, PBD 12mg

【0077】

【表2】

(表2)

素子No.	Lmax	Qexmax
101 (比較例)	1100cd/m <sup>2</sup>	0.25%
102 (比較例)	1300cd/m <sup>2</sup>	0.27%
103 (本発明)	7500cd/m <sup>2</sup>	1.7%
104 (本発明)	7800cd/m <sup>2</sup>	1.8%
105 (比較例)	3200cd/m <sup>2</sup>	0.75%
106 (比較例)	3300cd/m <sup>2</sup>	0.75%
107 (本発明)	52000cd/m <sup>2</sup>	13%
108 (本発明)	49000cd/m <sup>2</sup>	12%
109 (本発明)	48000cd/m <sup>2</sup>	12%
110 (本発明)	54000cd/m <sup>2</sup>	13%

【0078】比較例の素子と比較して、本発明の化合物を用いた素子では、重層構成における発光性能が非常に優れていることがわかる。この効果は、3重項励起状態から発光可能な発光材料を用いた素子でも同等に観測された。

【0079】

【発明の効果】本発明により、新規なポリマー化合物ならびにその製造方法、そのポリマー化合物を用いて発光効率の高い発光素子材料、発光素子、さらには発光素子の製造方法が開発された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームド' (参考)
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B
			D

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB13 BB05 CA01 CA05  
 CB01 DA00 DB03 EB00 FA01  
 FA03  
 4J027 AA02 AA08 CD00  
 4J100 AB07P AL03R AL08P AL08Q  
 AL08R AL62Q AL75P AM54P  
 AQ01P AQ05P AQ25P AQ26P  
 AQ28P BA02P BA15P BA31P  
 BA34P BA58P BA59P BB01P  
 BC43P BC53P BC54Q BC65P  
 BC65R BC79P BC83P BD10P  
 BD15P CA01 CA04 CA05  
 CA31 HA62 JA32 JA43